

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-150393

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 2 5 D 13/20 | C | | | |
| | A | | | |
| 13/00 | L | | | |

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

| | | | |
|----------|------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平5-319102 | (71)出願人 | 000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号 |
| (22)出願日 | 平成5年(1993)11月25日 | (72)発明者 | 丸岡 恭一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 安富 康男 |

(54)【発明の名称】 金属表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 鋼板、亜鉛若しくは亜鉛合金メッキ鋼板、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面を皮膜化成する際に、環境規制上問題視されているニッケル等の特定の金属イオンをリン酸塩処理液に含有させることなく、その後の電着塗装においてPbフリー電着塗料を使用しても十分な耐食性能を獲得することができる優れた皮膜を形成させる方法を提供する。

【構成】 鋼板、亜鉛若しくは亜鉛合金メッキ鋼板、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面をリン酸塩水溶液で皮膜化成し、その後電着塗装をするにあたり、皮膜化成後電着塗装前に、Cuイオンを1～100ppm含有しpHが1～4である水溶液で処理することよりなる金属表面処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅板、亜鉛若しくは亜鉛合金メッキ銅板、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面をリン酸塩水溶液で皮膜化成し、その後電着塗装をするにあたり、皮膜化成後電着塗装前に、Cuイオンを1～100ppm含有しpHが1～4である水溶液で処理することを特徴とする金属表面処理方法。

【請求項2】 水溶液が、Cuイオンを3～10ppm含有しpHが2.5～4である請求項1記載の金属表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、銅板、亜鉛若しくは亜鉛合金メッキ銅板、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理において、簡便かつ確実に耐食性を向上させる金属表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車車体、その他の自動車部品、建材、家具等の各種分野では、近年、銅板、亜鉛又は亜鉛合金メッキ銅板のほか、アルミニウム、アルミニウム合金等の耐衝撃性と軽量性を併せ持つ優れた金属素材が使用されている。これら金属は、大気中の酸素、硫黄酸化物、雨水、海水等による腐食を防止するため、通常、電着塗装前に、リン酸亜鉛、リン酸鉄等のリン酸塩による皮膜化成が行われる。

【0003】上記皮膜化成において使用されるリン酸塩処理液には、通常、ニッケルを含有させ、これにより、形成されるリン酸塩皮膜の量を増加させ、耐食性に優れた皮膜を形成させている。最近、ニッケルが発癌性を有するおそれのあることが報告されたため、安全な作業環境を確保するためにニッケルを含有しないリン酸塩処理液を使用する金属表面処理方法が望まれている。

【0004】特開平4-228579号公報には、ニッケルを基本的に含まず、亜鉛、マンガン、銅のそれぞれのイオンを特定の量含有するリン酸塩処理液によって、耐食性を有する皮膜を形成させる技術が開示されている。しかしながら、上記技術は単にニッケルを含まなくても従来と同程度の耐食性を発揮することができることを示すものに過ぎないうえ、特定量の亜鉛、マンガン、銅のそれぞれのイオンの調製が困難であって、その実施に複雑な作業を要し、工業的規模では経済的な不利がある欠点を有している。

【0005】また、鉄表面を有する銅板、亜鉛表面を有する防錆銅板、アルミニウム、アルミニウム合金のそれぞれを部分的に有する金属表面を同時に皮膜化成する場合には、処理液中にCuイオンが存在すると金属種の違いによるCuイオン含有皮膜量の差異が著しくなり、不均一な皮膜が形成されることとなり好ましくない。

【0006】一方、リン酸塩処理液による皮膜化成の後に行われる電着塗装においては、通常、硬化性向上のた

めの触媒及び耐食性向上のためのインヒビターとして鉛化合物を電着塗料に含有させるのが一般的である。

【0007】しかしながら鉛原子含有物は、人体に毒性を有し、作業現場保護や廃水及び塗装物処理等環境保護の面から忌避され、鉛を含有しない(Pbフリー)塗料による電着塗装が望まれていた。特開平5-98199号公報には、キレート形成樹脂を含有する処理剤を電着塗装前に接触させた後に、Pbフリー塗料による電着塗装をする技術が開示されている。この方法によれば、鉛を使用せずに電着塗装をすることができるものの、高価なキレート剤を原料として使用しなければならず、経済的不利があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記に鑑み、本発明は、簡便な操作で確実に、充分な耐食性を有する化成皮膜を均一に形成させ、その後の電着塗装を有効に行わせるための金属表面処理方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、銅板、亜鉛若しくは亜鉛合金メッキ銅板、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面をリン酸塩水溶液で皮膜化成し、その後電着塗装をする際に、皮膜化成後電着塗装前に、上記金属表面を、Cuイオンを1～100ppm含有しpHが1～4である水溶液で処理するところにある。

【0010】以下に本発明を詳述する。本発明は、銅板、亜鉛若しくは亜鉛合金メッキ銅板、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理に適用される。これら金属は、まずリン酸塩処理液によって皮膜化成される。

【0011】上記リン酸塩処理液としては、通常利用されているものを適宜使用でき、例えば、リン酸亜鉛溶液、リン酸鉄溶液等が挙げられる。上記リン酸塩処理液には、マンガン含有させて皮膜形成を有利に行うことができる。上記リン酸塩処理液は、環境保護の目的からニッケルを含有しないものが望まれるが、ニッケルを含有させて耐食性の効果を増強させることもできる。上記リン酸塩処理は、ディップで行う方式を採用することができる。また、装置を簡便にするためスプレー方式を採用することもできる。

【0012】本発明においては、上記皮膜化成の後、上記金属をCuイオンを含有する水溶液で処理する。上記Cuイオンは、水溶液中に1～100ppm含有させる。Cuイオン濃度が1ppm未満であると、充分なCuシーリング効果が発揮できず、100ppmを超えると金属表面に大量にCuが析出して処理液の安定性が確保できないので、上記範囲に限定される。Cuイオン濃度は、より好ましくは3～10ppmである。Cuイオンの供給源は特に限定されず、例えば、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅、塩化銅等が挙げられる。これらは無水塩でも含水塩でもよい。

【0013】上記水溶液のpHは1～4である。pHが1未満であると金属及び化成皮膜が侵され良好な処理表面を得ることができず、pHが4を超えると金属表面へのCu析出反応が不十分となり耐食性の目的が達成できないので、上記範囲に限定される。上記水溶液のpHは、より好ましくは2.5～4である。pHを調整するために、リン酸（オルトリン酸、五酸化リン等）又は硝酸を添加することができる。緩衝能を持たせるため、リン酸水素ナトリウム、硝酸ナトリウム等のこれらの塩を添加するのも有効である。

【0014】上記水溶液による処理は、室温～70℃の範囲で、好ましくは室温～50℃で行うのがよく、また処理時間は10～300秒、より好ましくは30～150秒がよい。

【0015】上記水溶液による処理は、ディップで行う方式を採用することができる。また、装置を簡便にするためスプレー方式を採用することもできる。

【0016】上記水溶液による処理の後、当該金属を電着塗装に付すことができる。この電着塗装においては、通常使用される鉛含有電着塗料のほか、鉛を含有しない電着塗料（Pbフリー電着塗料）を使用することができる。Pbフリー電着塗料を使用することにより、人体に有害な材料を使用せずに目的を達することができ、作業現場保護と自然環境保護の上から好適である。

【0017】

【実施例】以下に実施例及び比較例を掲げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】（1）処理対象金属

以下の実施例1～10、比較例1～10を通じて、冷延鋼板（鉄系金属表面）を使用した。

【0019】（2）処理工程

実施例1～4

上記冷延鋼板を、下記（3）に詳細を示す処理条件に従って、（a）脱脂→（b）水洗→（c）表面調整→（d）化成→（e）水洗→（f）後処理→（g）水洗→（h）純水洗→（i）乾燥→（j）塗装、の工程の順に連続的に処理して塗装金属板を得た。

【0020】実施例6～9

（j）塗装の代わりに（j-2）塗装を行った以外は、40

上記実施例1～4と同様にして塗装金属板を得た。

比較例1～4

（f）後処理と（g）水洗の二つの工程を省いた以外は、上記の実施例1～4と同様の工程の順に連続的に処理して塗装金属板を得た。

比較例6～9

（j）塗装の代わりに（j-2）塗装を行った以外は、上記比較例1～4と同様にして塗装金属板を得た。

【0021】実施例5

10 上記冷延鋼板を、下記（3）に詳細を示す処理条件に従って、（k）脱脂兼皮膜化成（スプレー）→（e）水洗→（f）後処理→（g）水洗→（h）純水洗→（i）乾燥→（j）塗装、の工程の順に連続的に処理して塗装金属板を得た。

実施例10

（j）塗装の代わりに（j-2）塗装を行った以外は、上記実施例5と同様にして塗装金属板を得た。

比較例5

20 （f）後処理と（g）水洗の二つの工程を省いた以外は、上記の実施例5と同様の工程の順に連続的に処理して塗装金属板を得た。

比較例10

（j）塗装の代わりに（j-2）塗装を行った以外は、上記比較例5と同様にして塗装金属板を得た。

【0022】（3）処理条件

（a）脱脂

アルカリ性脱脂剤（日本ペイント社製「サーフクリーナーSD250」）2重量%濃度の溶液に40℃で2分間浸漬処理した。

（b）水洗

水道水を使用し、水圧によるスプレー洗浄処理をした。

（c）表面調整

表面調整剤（日本ペイント社製「サーフファイン5N-5」）0.1重量%濃度の溶液に室温で15秒間浸漬処理した。

（d）化成

表1に示す組成のリン酸亜鉛処理液を使用し、冷延鋼板を40℃で2分間又は30秒間浸漬処理した。

【0023】

【表1】

| | 適用した実施例番号、比較例番号 | |
|----------------------------|-----------------|------------|
| | 1, 2, 6, 7 | 3, 4, 8, 9 |
| Znイオン (g/l) | 1. 0 | 1. 0 |
| PO ₄ イオン (g/l) | 15. 0 | 15. 0 |
| Niイオン (g/l) | 1. 0 | 0 |
| Mnイオン (g/l) | 0. 6 | 0. 6 |
| NO ₃ イオン (g/l) | 6. 0 | 6. 0 |
| NO ₂ イオン (g/l) | 0. 14 | 0. 14 |
| SiF ₆ イオン (g/l) | 1. 0 | 1. 0 |
| 全酸度 (ポイント) | 21. 0 | 19. 8 |
| 遊離酸度 (ポイント) | 0. 7 | 0. 7 |

【0024】(e) 水洗

水道水を使用し、室温で15秒間水洗した。

(f) 後処理

表2の組成を有する後処理液を使用し、表2に示す処理*

*条件で浸漬又はスプレー処理をした。

【0025】

20 【表2】

| | 適用した実施例番号、比較例番号 | | | |
|---------------------------|-----------------|------------|--------|-------|
| | 1, 6 | 2, 4, 7, 9 | 3, 8 | 5, 10 |
| Cuイオン (g/l) | 0. 01 | 0. 01 | 0. 005 | 0. 01 |
| NO ₃ イオン (g/l) | 6. 0 | 6. 0 | 6. 0 | 6. 0 |
| PO ₄ イオン (g/l) | 15. 0 | 15. 0 | 15. 0 | 15. 0 |
| pH (苛性ソーダで調整) | 3. 0 | 3. 3 | 3. 0 | 4. 0 |
| 処理温度 | 40℃ | 40℃ | 40℃ | 40℃ |
| 処理時間 | 30秒 | 60秒 | 30秒 | 10秒 |
| 処理 | 浸 漬 | | | スプレー |

【0026】(g) 水洗

水道水を使用し、室温で15秒間水洗した。

(h) 純水洗

イオン交換水を使用し、室温で15秒間水洗した。

(i) 乾燥

100℃で10分間乾燥した。

【0027】(j) 塗装

カチオン型電着塗料(日本ペイント社製「パワートップU-80」)を用い、常法に従って、カチオン電着塗装して膜厚20μmの電着塗膜を形成し、その上に、メラミンアルキド系中塗り塗料(日本ペイント社製)を常法に従って塗装して、膜厚30μmの中塗り塗膜を形成し、その上に、メラミンアルキド系上塗り塗料(日本ペイント社製)を常法に従って塗装して、膜厚40μmの上塗り塗膜を形成した。

※(j-2) 塗装

カチオン型電着塗料(日本ペイント社製「パワートップU-80」)から鉛化合物を除いた塗料組成物を上記カチオン型電着塗料の代わりに使用した以外は、上記

40 (j) 塗装と同様の処理条件で塗装を行った。

(k) 脱脂兼皮膜化成

脱脂兼皮膜化成剤(日本ペイント社製「サーフテックス210B」)を1重量%濃度で使用して60℃で2分間スプレー処理した。

【0028】(4) 試験結果

上記実施例1~10、比較例1~10で得られた塗装金属板について、以下の試験を行って塗膜品質を調べ、評価した。結果を表3に示した。

※50 【0029】耐複合腐食サイクル試験(CCT)は、電着、中上塗り塗装を施した3コートの塗装板に鋭利なカ

ッターで下地の金属板に達するカットを入れ、ついでこの塗装板を、5%塩水噴霧試験(JIS Z-2371、2分間)→乾燥(60℃、58分間)→湿潤試験(95%RH、50℃、3時間)を1サイクルとして、リン酸亜鉛処理の場合(実施例1~4、6~10、比較例1~4、6~10)には200サイクル、リン酸鉄処理の場合(実施例5、10、比較例5、10)には100サイクルの腐食試験に付した。試験後の塗面の塗膜異常(糸錆、フクレなど)の最大巾(カット部からの片巾:mm)を調べた。結果は表3に示した。塗面の塗膜異常の最大巾が0~2mmのときは○、2~6mmのと*

*きは△、6mm以上のときは×で示した。耐ソルトスプレー試験(SST)はJIS Z-2371に従って、リン酸亜鉛処理の場合(実施例1~4、6~10、比較例1~4、6~10)には800時間、リン酸鉄処理の場合(実施例5、10、比較例5、10)には400時間で35℃で試験を行った。結果は表3に示した。テープ剥離巾が0~3mmのときは○、3~8mmのときは△、8mm以上のときは×で示した。

【0030】

【表3】

| | 化 成 | | Cu 後処理 | 電着塗料 | 性 能 | |
|--------|----------|------|-----------|------|-----|-----|
| | 化成液 | 処理時間 | | | CCT | SST |
| 実施例 1 | Ni, Mn変性 | 2分 | 有 | Pb含有 | ○ | ○ |
| 比較例 1 | Ni, Mn変性 | 2分 | 無 | | ○ | ○ |
| 実施例 2 | Ni, Mn変性 | 30秒 | 有 | | ○ | △ |
| 比較例 2 | Ni, Mn変性 | 30秒 | 無 | | ○ | × |
| 実施例 3 | Mn変性 | 2分 | 有 | | ○ | ○ |
| 比較例 3 | Mn変性 | 2分 | 無 | | ○ | △ |
| 実施例 4 | Mn変性 | 30秒 | 有 | | △ | △ |
| 比較例 4 | Mn変性 | 30秒 | 無 | | × | × |
| 実施例 5 | リン酸鉄 | 2分 | 有 | | ○ | △ |
| 比較例 5 | リン酸鉄 | 2分 | 無 | | △ | × |
| 実施例 6 | Ni, Mn変性 | 2分 | 有 | Pb不- | ○ | △ |
| 比較例 6 | Ni, Mn変性 | 2分 | 無 | | △ | △ |
| 実施例 7 | Ni, Mn変性 | 30秒 | 有 | | ○ | △ |
| 比較例 7 | Ni, Mn変性 | 30秒 | 無 | | △ | × |
| 実施例 8 | Mn変性 | 2分 | 有 | | ○ | ○ |
| 比較例 8 | Mn変性 | 2分 | 無 | | △ | △ |
| 実施例 9 | Mn変性 | 30秒 | 有 | | ○ | △ |
| 比較例 9 | Mn変性 | 30秒 | 無 | | × | × |
| 実施例 10 | リン酸鉄 | 2分 | 有 | | ○ | ○ |
| 比較例 10 | リン酸鉄 | 2分 | 無 | | × | × |

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、環境規制上問題視されているニッケル等の特定の金属イオンをリン酸塩処理液に含有させることなく、耐食性に優れた化成皮膜を形成※

※させることができ、その後の電着塗装においても、Pbフリー電着塗料を使用しても、通常使用される鉛含有電着塗料を使用した場合と遜色ない耐食性能を獲得することができる。

PAT-NO: JP407150393A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07150393 A
TITLE: SURFACE TREATMENT OF METAL
PUBN-DATE: June 13, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|------------------|----------------|
| MARUOKA, KYOICHI | |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|---------------------|----------------|
| NIPPON PAINT CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP05319102
APPL-DATE: November 25, 1993

INT-CL (IPC): C25D013/20 , C25D013/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To conveniently and surely surface-treat a metal with the corrosion resistance improved by forming a chemical film on the surface of steel sheet, etc., with an aq. phosphate soln., treating the film with an aq. soln. with the Cu ion concn. and pH specified and then applying electrodeposition coating.

CONSTITUTION: A chemical film is formed on the surface of a steel sheet, zinc or galvanized steel

sheet, Al or Al alloy with an aq. phosphate soln. (zinc phosphate soln., etc.). The film is treated at about room temp. to 70°C for about 10 to 300sec with an aq. soln. contg. 1-100ppm of Cu ion and kept at pH 1 to 4, and then the material is electrodeposition-coated. Consequently, the metal surface is effectively electrodeposition-coated.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO